

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-163962

(P2001-163962A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

C 0 8 G 63/692  
63/86

C 0 8 G 63/692  
63/86

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-353590

(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 佐藤 万紀

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 吉田 文和

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高度な難燃性と極めて良好な色相と物理的、機械的物性を兼ね備えた難燃性ポリエステル樹脂組成物を生産性良く製造する方法を提供すること。

【解決手段】 特定のリン化合物と特定の重縮合触媒を特定量組み合わせる用いることにより、高度な難燃性と色相と耐加水分解性を兼ね備えた難燃ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

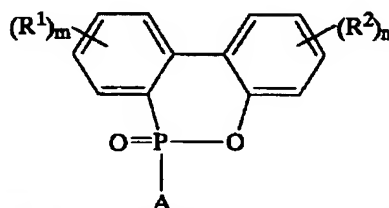
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンテレフタレートを主たる構成単位とし、リン化合物を共重合または配合したポリエステルもしくはこれを含むポリエステルからなる樹脂組成物であって、下記(式1)を満足し、かつ、ハンター型色素計で測定したb値が10.00以下であることを特徴とする難燃ポリエステル樹脂組成物。

$$\%B.B. = 0.244 \times \{ [\eta]_f^{-1.471} - [\eta]_i^{-1.471} \} \quad (\text{式2})$$

【請求項2】前記リン化合物を、リン原子としてポリエステルに対して500～15000ppm含有すると共に、有機蛍光増白剤0.0001～1重量%を含有し、さらに重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(a)～(c)を同時に満足する量含有することを特徴とする請求項1記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

$$30 \leq S \leq 400$$



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示す。mが2～4の整数の場合は複数存在するR<sup>1</sup> はそれぞれ同一又は異なってもよい。nが2～4の整数の場合は複数存在するR<sup>2</sup> はそれぞれ同一又は異なってもよい。また、AはR<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> と同一又は異なる水素原子を含む有機基を示す。)で表されることを特徴とする請求項1～2記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】前記リン化合物の含有量が、ポリエステルに対してリン原子として3000～10000ppmである請求項1～3記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】前記リン化合物の含有量が、ポリエステルに対してリン原子として3000～5000ppmである請求項1～4記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(a)～(c)を同時に満足する量使用することを特徴とする請求項1～5記載の難燃ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

$$30 \leq S \leq 400$$

$$10 \leq G \leq 100$$

$$5 \leq C \leq 40$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400$$

(但し、S、G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性ポリエステル

$$\%B.B. < 0.5 \quad (\text{式1})$$

(但し、%B.B.は130℃の純水中密閉系に6時間浸漬した時のエステル結合の切れる度合いを示し、浸漬前の固有粘度を $[\eta]_i$ 、浸漬後を $[\eta]_f$ としたとき下記式2で求められる。なお、固有粘度はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比3/2)中、30℃で測定した値を用いた。)

$$10 \leq G \leq 100$$

$$5 \leq C \leq 40$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400$$

(但し、S、G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

【請求項3】前記リン化合物が、一般式(1)：

【化1】

(1)

樹脂組成物及びその製造法に関する。さらに詳しくは、高度な難燃性と良好な色相と耐加水分解性を兼ね備えた難燃性ポリエステル樹脂組成物及びこれを生産性良く製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリエステル、特に、ポリエチレンテレフタレートの優れた化学的、物理的性質を利用し、繊維、フィルム、ボトルなど、種々成形品に広く利用されている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートは難燃性の面では不十分であり、この点の改良について、いろいろ努力が払われてきた。例えば、ポリマー製造時に難燃剤を添加し、共重合またはブレンドする方法、成形時に難燃剤を練り込む方法、さらには成形品を加工し、成形品の表面あるいは内部まで難燃剤を付着あるいはしみこませる方法などが提案されている。

【0003】上記の方法のうち、加工により難燃性を付与する方法は、脱落して性能が低下したりする欠点がある。また難燃剤を練り込む方法では、繊維の製造工程において難燃剤のしみだしが起り、トラブルを引き起こす原因となる。それに対してポリマー製造時に難燃剤を共重合させる方法は、上述したような欠点を克服でき、最も工業的価値の高いものである。この難燃剤を共重合する方法としては、これまでも多くの方法が提案されており、例えば特公昭49-22958号公報にはリン化合物としてリン酸エステルをポリエステルに共重合することが開示されているが、目的とする難燃性を付与させる量までリン化合物を配合すると、3次元化によりポリエステルのゲル化が生じる。また、特公昭36-21

050号、特公昭38-9447号公報に記載の方法では、リン化合物としてホスホン酸またはホスホン酸エステル類を用いているが、ポリマー製造時にリン化合物の飛散が多く、目的とするリン量を配合できない。

【0004】こうした問題点を解決する方法として特公昭53-13479号、特公昭55-41610号公報記載の方法でカルボキシホスフィン酸を共重合する方法が開示されている。しかし、リン化合物による重合速度の低下、アンチモン触媒の還元による黒ずみと工程通過性の悪化、及びモノマー自体の黄色味による色相の悪さが問題であった。

【0005】そこで、特開平6-16796では、特定の重縮合触媒を組み合わせることによって、重合速度、ポリマーの色相を改善する方法が開示されている。しかし、この方法では、重合速度は改善できるものの、チタン触媒を使用することにより、ポリマーの熱安定性が悪化し、特に成形後、ポリマーの黄色着色が増加する。その結果、ポリマーの色相はある程度改善できるものの、白度自体を向上させるには至らず、高度な白度を必要とする用途には使用できないという問題があった。さらには、リン原子がポリマー主鎖に組み込まれているため、ポリエステル耐加水分解性が悪いという問題があった。

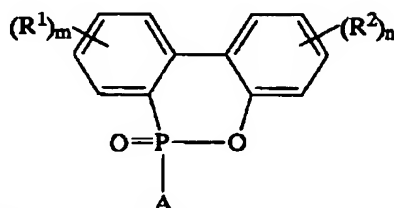
【0006】

$$\%B.B. = 0.244 \times [([\eta]_f^{-1.471} - [\eta]_i^{-1.471})] \quad (\text{式2})$$

(2) 前記リン化合物を、リン原子としてポリエステルに対して500~15000ppm含有すると共に、有機蛍光増白剤0.0001~1重量%を含有し、さらに重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(a)~(c)を同時に満足する量含有することを特徴とする(2)記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

$$30 \leq S \leq 400$$

$$10 \leq G \leq 100$$



(1)

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0~4の整数を示す。mが2~4の整数の場合は複数存在するR<sup>1</sup>はそれぞれ同一又は異なっているもよい。nが2~4の整数の場合は複数存在するR<sup>2</sup>はそれぞれ同一又は異なっているもよい。また、AはR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>と同一又は異なる水素原子を含む有機基を示す。)を特徴とする(1)~(2)記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

(4) 前記リン化合物の含有量が、ポリエステルに対してリン原子として3000~10000ppmである請求項(1)~

(3)記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、高度な難燃性と極めて良好な色相と耐化水分解性とを兼ね備え、かつ難燃性ポリエステル成形品を製造する為の樹脂組成物、及びこの樹脂組成物を生産性良く製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を行った結果、ついに本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

(1) エチレンテレフタレートを主たる構成単位とし、リン化合物を共重合または配合したポリエステルもしくはこれを含むポリエステルからなる樹脂組成物であって、下記(式1)を満足し、かつ、ハンター型色素計で測定したb値が10.00以下であることを特徴とする難燃ポリエステル樹脂組成物。

$$\%B.B. < 0.5 \quad (\text{式1})$$

(但し、%B.B.は130℃の純水中密閉系に6時間浸漬した時のエステル結合の切れる度合いを示し、浸漬前の固有粘度を $[\eta]_i$ 、浸漬後を $[\eta]_f$ としたとき下記式2で求められる。なお、固有粘度はフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比3/2)中、30℃で測定した値を用いた。)

$$5 \leq C \leq 40$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400$$

(但し、S、G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

(3) 前記リン化合物が、一般式(1)：

【化2】

(5) 前記リン化合物の含有量が、ポリエステルに対してリン原子として3000~5000ppmである(1)~(4)記載の難燃ポリエステル樹脂組成物。

(6) 重縮合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、コバルト化合物を下記式(a)~(c)を同時に満足する量使用することを特徴とする(1)~(5)記載の難燃ポリエステル樹脂組成物の製造方法。

$$30 \leq S \leq 400$$

$$10 \leq G \leq 100$$

$$5 \leq C \leq 40$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400$$

(但し、S,G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

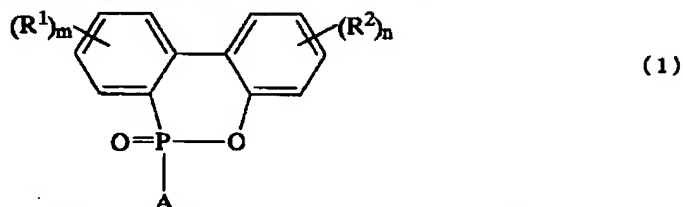
【0008】このように、リン化合物を含有する難燃ポリエステル製造に当たり、特定のリン化合物と特定の重縮合触媒を特定量組み合わせるにより、高度な難燃性と良好な色調と耐加水分解性を兼ね備えた難

燃ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明でいう難燃成分としては、一般にリンを含有する化合物であれば限定されないが、好ましく用いられる具体例としては、一般式(1)：

【化3】

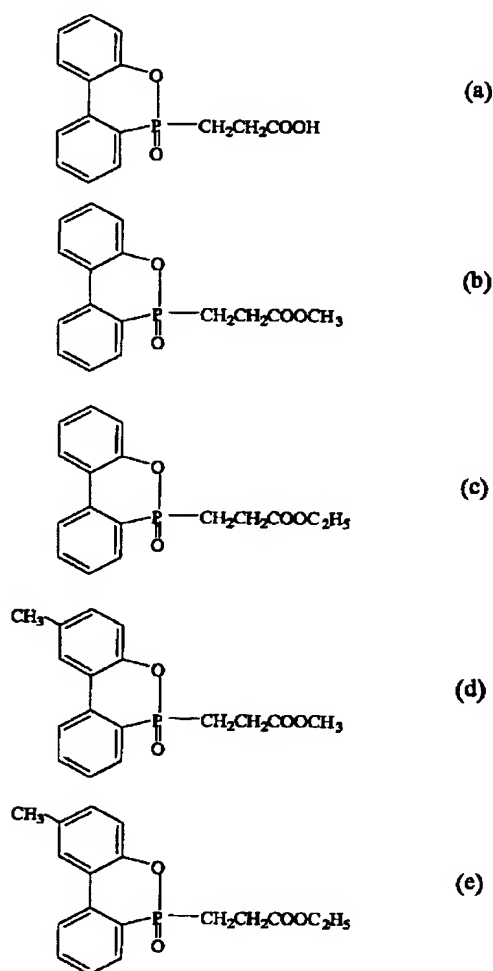


(式中、R¹及びR²は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示す。mが2～4の整数の場合は複数存在するR¹はそれぞれ同一又は異なってもよい。nが2～4の整数の場合は複数存在するR²はそれぞれ同一又は異なってもよい。また、AはR¹及びR²と同一又は異なる水素原子を含む有機基を示す。)で表わされるリン化合物が挙げられる。

【0010】かかる有機基(A)としては、各種のものを例示できるが、有機基のなかでも、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基等のエステル形成性官能基を含有する有機基を有するものはポリエステル共重合成分として使用され、好ましい。かかる一般式(1)で表される有機リン系化合物として、好ましく用いられる具体例としては、下記化学式(a)～(z)、(α)～(δ)で表されるものを例示できる。

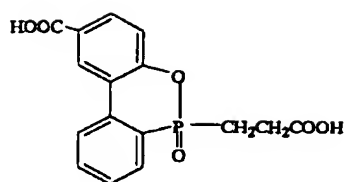
【0011】

【化4】

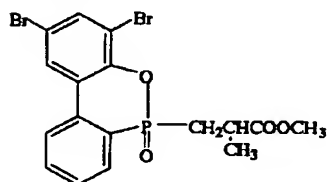


【0012】

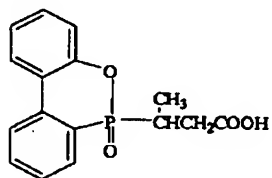
【化5】



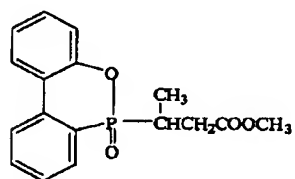
(f)



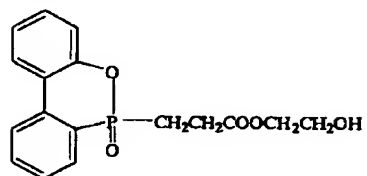
(g)



(h)



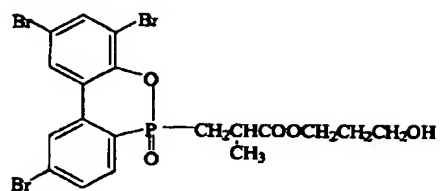
(i)



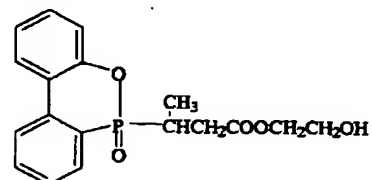
(j)

【0013】

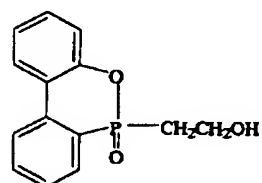
【化6】



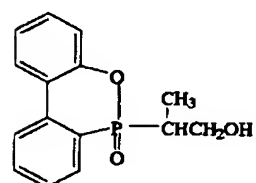
(k)



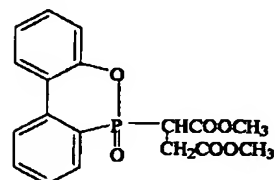
(l)



(m)



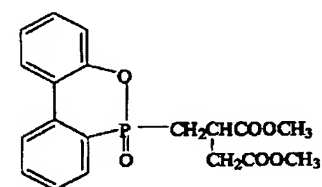
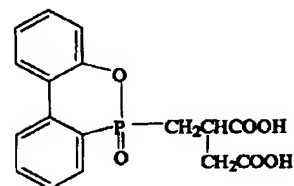
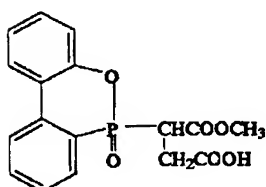
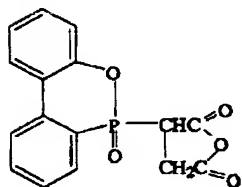
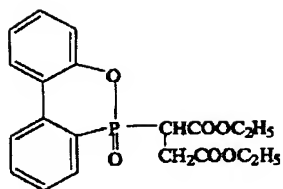
(n)



(o)

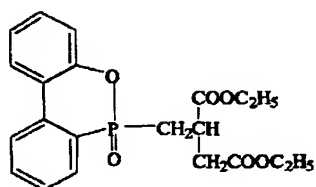
【0014】

【化7】



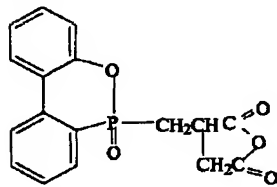
【0015】  
【化8】

(p)



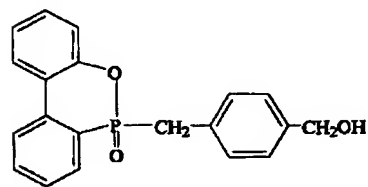
(u)

(q)



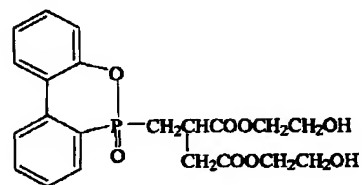
(v)

(r)



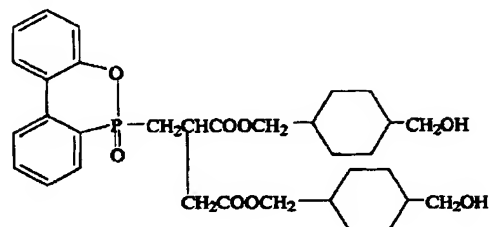
(w)

(s)



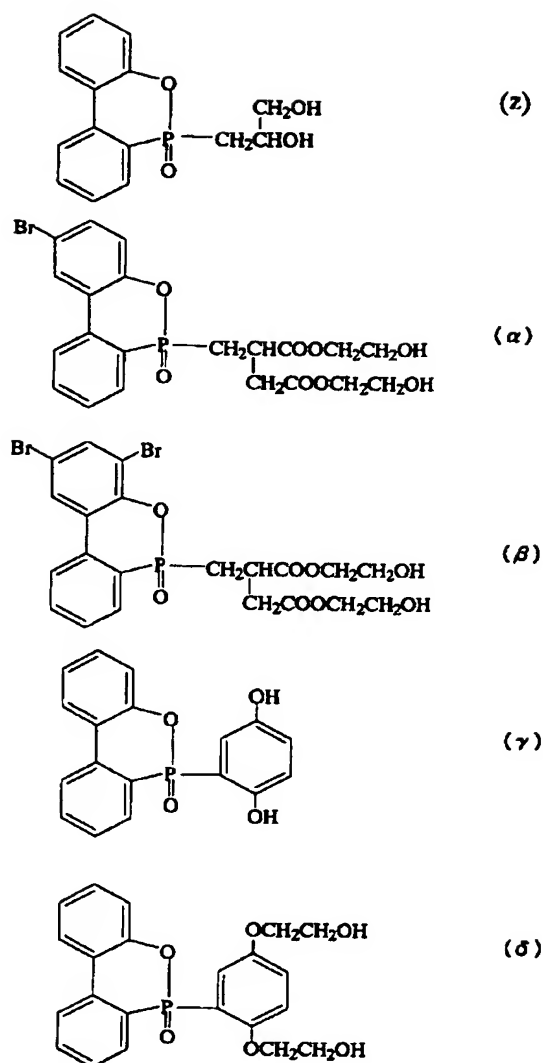
(x)

(t)



(y)

【0016】  
【化9】



【0017】これら化合物のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、プロピオングリコールエステル、ブタンジオールとのエステルなどのアルキルエステル、シクロアルキルエステル、アリールエステル、または、エチレングリコールエステルなどのアルキレングリコールエステル、またはこれらの環状酸無水物など、その誘導体が挙げられるがこれに限定されるものではない。さらに、これらの混合物をもちいることも可能である。

【0018】本発明において、前記一般式(1)で示されるリン化合物はリン原子が環員子になっているためか、通常使用されるリン化合物を用いる場合に比較して極めて熱的に安定である。従って、特に色調が良く、また従来の耐炎性ポリエステルより優れた物性を有している。そのため、このポリエステルは優れた性質を有する難燃性成形品を製造することが可能である。しかしながら、前記リン化合物は他のリン化合物に比して、特に還元力が強いため、重合触媒が失活されやすく、生産工程での

問題を起こしやすかった。前記一般式(1)で示されるリン化合物を用いる場合に、本発明の効果が、最も顕著に表れる。

【0019】なお、本発明の実施に際して用いる前記一般式(1)で示されるリン化合物のエステル形成性官能基が1個の場合には上記リン化合物は末端停止剤として作用することもあるので、公知の多官能性化合物、例えば、ペンタエリスリトール、3官能性カルボン酸などを併用するのが好ましい。

【0020】前記リン化合物は、本発明の難燃性ポリエステルを製造する際にメタノール、エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの2価アルコールに溶解もしくは分散させて反応系に添加するのが好ましい。

【0021】また、これらのリン化合物はポリマー中のリン元素量が500~15000ppmとなるように添加される。好ましくは3000~10000ppmである。リン化合物の量がこの範囲より少ない場合には十分な難燃性を発現せず、また逆に多い場合には、ポリエステル本来が持つ物理的性質を損なうだけでなく、ポリエステル樹脂組成物を製造する際の、操作性も低下するので好ましくない。しかしながら、特に一般式(1)で示されるリン化合物は環構造を有しているためか、難燃化能力が高く、3000~5000ppmのリン含有量で、十分な難燃性を発揮する。

【0022】かかるポリエステルを得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸及び/またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。また、前記リン化合物はポリエステルの製造時に添加されるが、その添加時期は、エステル化工程初期から、初期縮合後期までの任意の段階で添加できる。副反応の抑制、反応機台の腐食の問題などから、エステル化工程の後期から初期縮合初期に添加するのが好ましい。

【0023】本発明においては、上記リン化合物を添加したポリエステルの製造する際に、重縮合触媒としてアンチモン化合物、コバルト化合物、及びゲルマニウム化合物を特定割合で併用する点に最大の特徴を有する。すなわち、下記(a)~(d)式を満足する割合で用いることが肝要である。

$$30 \leq S \leq 400 \quad (a)$$

$$10 \leq G \leq 100 \quad (b)$$

$$5 \leq C \leq 40 \quad (c)$$

$$200 \leq S + 2G + C \leq 400 \quad (d)$$

(但し、S、G及びCはそれぞれアンチモン原子、ゲルマニウム原子、コバルト原子のポリエステルに対する含有量(ppm)を表す。)

【0024】アンチモン化合物の添加量が前記範囲未満の場合には重縮合反応が遅くなり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーの $\eta$ 値が低下するので好ま

しくない。さらに、一般的にリン化合物を多量に添加するとアンチモン化合物はリン化合物によって還元されるため、その還元物が異物となり、成形操作性が極めて悪くなるのみならず、製品の品位が悪化するため好ましくない。触媒アンチモン量を削減する本発明の大きな効果の1つとして、生産性の向上が挙げられる。

【0025】また、ゲルマニウム化合物の添加量が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が遅くなり、一方上記を越える場合には、ゲルマニウムが非常に高価であるため、製造コストが高くなるだけでなく、樹脂組成物のb値が増大し好ましくない。

【0026】コバルト化合物の添加量が前記範囲未満の場合には、得られるポリマーの色調についてb値が高くなり、逆に越える場合にはb値が低くなりすぎるとともにL値も低下する傾向にあるので好ましくない。

【0027】さらに、G、S及びCが前記(d)式を満足せず $S+2G+C$ が上記範囲未満の場合には重縮合反応速度が不充分となり、一方上記範囲を越える場合には得られるポリマーの色調、安定性が悪化するので好ましくない。

【0028】本発明においては、上記重縮合触媒の添加時期についても、重縮合反応開始前であれば特に限定されず、従来公知の方法に準じて行なえばよい。例えば、エステル交換法、直接重合法、連続重合法などが挙げられる。

【0029】なお、本発明にかかる難燃性ポリエステルの製造方法では、一般的に使用されている添加物、例えばエーテル結合抑制剤であるテトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、有機アミン、有機カルボン酸アミド、また、酢酸ナトリウム、酢酸リチウムなどの塩基性塩など、つや消剤である二酸化チタン、その他難燃助剤、カーボンブラックなどの顔料、可塑剤、安定剤、静電剤、整色剤などを併用添加する事も可能である。

【0030】本発明においては、ポリマーの色調を向上させる目的で有機系蛍光増白剤を用いることができる。具体的には、ベンゾオキサゾール系化合物が好ましく、HostaluxKS(クラリアント社製)、が特に好ましい。添加量は、0.0001~1重量%であり、0.0001重量%未満であれば、十分な改善効果が見られないため、好ましくない。また、1重量%以上添加しても、効果は向上しないため、1重量%以上の添加は必要ない。さらに好ましくは、0.0001~0.05重量%である。なお、前記有機系蛍光増白剤は色相の改善を目的とした青み染料を含むものでも構わない。

【0031】本発明において主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルとは、反復構成単位の70mol%以上がエチレンテレフタレートであり、原料成分としてはテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールまたはエチレンオキシドである。共重合成分としては、前記一般式化1で示したリン化合

物を用いるが、その他にも、本発明の効果を損なわない範囲において、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、2,5-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸およびそれらの誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族、脂環族ジカルボン酸およびそれらの誘導体、あるいはこれらの混合物をもちいることも可能である。一方、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキソジオール、1,4-シクロヘキソジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシビバリン酸などのオキシカルボン酸およびその誘導体、またはこれらの混合物をもちいることも可能である。

【0032】なお、本発明難燃性ポリエステル樹脂組成物は耐加水分解性が前記式1で示される範囲であることが必要である。耐加水分解性が式1の範囲より大きいと、成形品製造及び使用時の水の影響が大きくなり、製品の製造条件、使用用途などが制限されるため好ましくない。

【0033】さらに公知の難燃剤と組み合わせると、難燃性能の一層の向上をはかることも自由である。ここで言う組み合わせとは、例えば、ポリマー製造時に難燃剤を添加し、共重合またはブレンドする方法、成形時に難燃剤を練り込む方法、さらにはポリエステル成形品を後加工し、表面あるいは内部まで難燃剤を付着あるいはしみこませる方法などが含まれる。ブレンド型の難燃剤としては例えば、テトラブロモビスフェノール(TBA)、デカブロモジフェニルオキシド(DBDPO)、ヘキサブロモシクロデカン(HBCD)、オクタブロモジフェニルオキシド、ビストリブロモフェノキシエタン(BTBPE)、トリブロモフェノール(TBP)、エチレンビステトラブロモフルイミド、TBAポリカーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、TBAエポキシオリゴマー・ポリマー、デカブロモジフェニルエタン、ポリジブロモフェニルオキシド、ヘキサブロモベンゼンなどの臭素化合物、塩素化パラフィン、パークロシクロペンタデカンなどの塩素化合物などのハロゲン系難燃剤が挙げられる。または、リン酸エステル系、含ハロゲンリン酸エステル系、ポリリン酸塩、赤リンなどのリン系難燃剤、シリコンポリマー粉末などのシリコン系難燃剤、トリアジン化合物、メラニンシアヌレート、グアニジン化合物などの有機系難燃剤が挙げられる。さらに、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、窒素化グアニジン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、ジルコニウム化



合物、アルミン酸カルシウム、リン酸アンモン、炭酸アンモン、モリブデン化合物、錫酸亜鉛などの無機系難燃剤が挙げられる。上記の難燃剤は、記載のものに限定されず、その誘導体、類似体を含む。また、これら難燃剤は単一で使用しても、複数で使用しても構わない。

#### 【0034】

【発明の効果】従来、高度な難燃性と機械的特性とを同時に満足させるために、二官能のエステル形成性リン化合物をポリエチレンテレフタレートに共重合する方法が提案されている。しかし、ここで用いられているリン化合物は、触媒アンチモンを還元し失活、黒色化させるため、ポリエチレンテレフタレートを重縮合させる際に通常用いられているアンチモン重縮合触媒単独では重縮合反応時間が長くなり、充分高重合度のポリエステルを得ようとすると、ポリマーの色調が悪化する（ハンター色差計によるL値が低くなる）といった問題があった。

【0035】これに対して、本発明の製造法においては、ゲルマニウム、アンチモン及びコバルトの化合物を特定の割合で用いることにより、重縮合反応速度が改善され、重縮合反応時間を短縮できるといった作用とあいまって、得られるポリマーの色調、生産操作性は著しく改善される。また、特定のリン化合物を使用することで、少ないリン含有量で、ポリマー物性を維持しながら、十分な難燃性が得られる。

【0036】したがって、本発明による難燃性ポリエステルからは、例えば耐加水分解性などの機械的特性、物理的特性に優れ、且つ色相も良好で高度な難燃性を有するポリエステル樹脂組成物を容易に得ることができ、その工業的価値は極めて大である。

#### 【0037】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中、部とあるのは重量部を、%とあるのは重量パーセントを意味する。各種特性は下記の方法により評価した。

#### 【0038】(1) 固有粘度 [IV]

フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒中（重量比3：2）30℃で測定し、その相対粘度から常法により求めた。

#### 【0039】(2) 色調 (L値、b値)

重合体の色調を表わすL値及びb値はハンター型色差計を用いて測定した値であり、L値が大きい程が向上していることを示し、b値が大きい程黄色味の強いことを示している。即ち、L値が大きく、b値が小さいほど色調が良好であることを示す。

#### 【0040】(3) リン含有量

得られた重合体のリン原子に由来する蛍光X線を測定し、その発光強度より算出した。

#### 【0041】(4) 難燃性

限界酸素指数 (LOI 値) を常法に従って測定評価し

た。

#### 【0042】(5) 耐加水分解性

延伸糸に成形し130度純水中密閉系、加圧下で60分間処理し、処理前後の固有粘度の変化から前記式2に従って算出した。なおサンプルは、常法により溶融紡糸した低配向未延伸糸を最大延伸倍率×0.7の延伸倍率で延伸、セットして得られた50デニール24フィラメントのマルチフィラメントで行われる。固有粘度は(1)より求めたものである。

【0043】(実施例1) 攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸12.42部、リン化合物(x)117部(50%のエチレングリコール溶液として)と850部のエチレングリコールを仕込み、さらに三酸化アンチモンを24.1部(14g/Lのエチレングリコール溶液として)、二酸化ゲルマニウム15部(8g/Lのエチレングリコール溶液として)、トリエチルアミン5.2部、二酸化チタン22部(23.5%のエチレングリコール溶液として)を加えて230度、ゲージ圧2.5kg/cm<sup>2</sup>でエステル化に生成する水を逐次除去しながら2時間エステル化反応を行った。続いて、酢酸コバルト4水和物9.6部(20g/Lのエチレングリコール溶液として)を添加し、1時間で系の温度を275度まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて0.1mmHgとし、この条件下で1時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの固有粘度は0.65でリン含有量3500ppmであった。このポリマーを常法により、紡糸、延伸して得た50デニール24フィラメントのメリヤス編みサンプルを作成した。紡糸操業製は良好であった。難燃性、耐加水分解性を表わす尺度である%B.B.及び色相を測定した。結果を表1に示す。

【0044】(実施例2) 実施例1において、触媒添加量を表1のように変更し、及び蛍光増白剤(HostaluxKS：クラリアント社製)16.5部(2重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

【0045】(実施例3) 実施例1において、リン含有量がリン原子として6000ppmになるように変更し、蛍光増白剤(HostaluxKS：クラリアント社製)16.5部(2重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

【0046】(実施例4) 実施例1において、リンの種類、リン含有量、触媒量を表1のように変更し、蛍光増白剤(HostaluxKS：クラリアント社製)16.5部(2重量%エチレングリコール溶液として)をエステル化後に添加したこと以外、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。なお、紡糸操業製は良好であった。

【0047】(比較例1～2) 実施例1において、リン化合物の種類、リン含有量、触媒添加量、蛍光増白剤添加量を表1に示すように変更し、ポリマーを重合した。

その結果を表1に示す。比較例1では、ゲルマニウム単独重合触媒であり、L値は顕著に上昇するものの、b値が異常に高く、高用途では使えない。なお、紡糸操業製は良好であった。また、比較例2では、リン酸エステル

部位がポリマー主鎖に導入されるため、耐加水分解性が不良であった。

【0048】

【表1】

	リン化合物		重合触媒添加量(ppm)				蛍光増白剤	ポリマー特性			難燃性	耐加水分解性
	種類	添加量(ppm)	G	S	C	S+2G+C	添加量(ppm)	IV(dl/g)	L	b	LOI	%BB
実施例1	(x)	3500	75	188	30	368	—	0.85	71.1	3.59	27	0.3
実施例2	(x)	3500	75	150	15	355	220	0.64	73.9	-0.75	27	0.33
実施例3	(x)	6000	75	188	30	365	220	0.61	70.8	0.5	28	0.35
実施例4	(γ)	6000	75	150	—	300	220	0.63	73.3	-0.52	28	0.43
比較例1	(x)	3500	150	—	—	300	—	0.61	82.9	10.01	27	0.35
比較例2	(あ)	6000	—	380	—	380	—	0.61	66.3	8.3	28	0.82

【0049】

【化10】

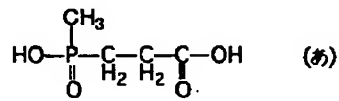


表1の結果から、本発明により、高度な難燃性と極めて良好な色相を兼ね備え、かつ耐加水分解性に優れた難燃性ポリエステル樹脂組成物を生産性良く製造しうることが認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥原 宗和  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC02 AD01 AE02  
AE03 BA03 CB06A JC562  
JF361 JF461 JF571

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-163962

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

---

(51)Int.Cl. C08G 63/692  
C08G 63/86

---

---

(21)Application number : 11-353590 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD  
(22)Date of filing : 13.12.1999 (72)Inventor : SATO KAZUNORI  
GYOBU SHOICHI  
YOSHIDA FUMIKAZU  
OKUHARA MUNEKAZU

---

(54) FIRE RETARDING POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a fire retarding polyester resin composition in high productivity which not only shows a high fire retarding property but has an excellent hue and good physical and mechanical properties.

SOLUTION: A fire retarding polyester resin composition showing a high fire retarding property and having an excellent hue and excellent hydrolysis resistance is obtained by use of a combination of a specific phosphorous compound with a specific polymerization catalyst, each amount being also specific.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

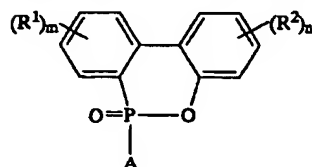
## [Claim(s)]

[Claim 1] The fire-resistant polyester resin constituent characterized by b value which made ethylene terephthalate the main configuration unit, is the resin constituent which consists phosphorus compounds of polyester containing copolymerization, the blended polyester, or this, and satisfied the following (formula 1), and was measured with the hunter mold coloring matter plan being 10.00 or less.

% B.B.<0.5 (formula 1) (however, %B.B. shows the degree to which the ester bond when being immersed in a sealing-among [ of 130 degrees C ] pure water system for 6 hours goes out, and when intrinsic viscosity before immersion is set to  $[\eta]_i$  and the immersion back is set to  $[\eta]_f$ , it is called for by the following formula 2.) In addition, intrinsic viscosity used the value measured at 30 degrees C among the mixed solvent (weight ratios 3/2) of a phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane.

% B.B.=  $0.244 \times [([\eta]_f - 1.471) - ([\eta]_i - 1.471)]$  (formula 2) [Claim 2] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 which contains 0.0001 - 1 % of the weight of organic fluorescent brighteners, and is further characterized by the thing which are [ an antimony compound, a germanium compound, and a cobalt compound ] satisfied with coincidence of following type (a) - (c), and to do for amount content as a polycondensation catalyst while containing 500-15000 ppm of said phosphorus compounds to polyester as a Lynn atom.

$30 \leq S \leq 40010$   $\leq G \leq 1005$   $\leq C \leq 40200$   $\leq S+2 G+C \leq 400$  (however, S, G, and C express the content (ppm) to the polyester of an antimony atom, a germanium atom, and a cobalt atom, respectively.) -- [Claim 3] said phosphorus compounds -- general formula (1): -- [Formula 1]



(1)

(R1 and R2 show an organic radical or a halogen atom among a formula, and m and n show the integer of 0-4.) when m is the integer of 2-4, R1 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. when n is the integer of 2-4, R2 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. Moreover, A shows the same as that of R1 and R2, or the organic radical containing a different hydrogen atom. Fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 2 characterized by what is expressed.

[Claim 4] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 3 whose content of said phosphorus compounds is 3000-10000 ppm as a Lynn atom to polyester.

[Claim 5] The fire-resistant polyester resin constituent according to claim 1 to 4 whose content of said phosphorus compounds is 3000-5000 ppm as a Lynn atom to polyester.

[Claim 6] The manufacture approach of the fire-resistant polyester resin constituent according to

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

claim 1 to 5 characterized by the thing which are [ an antimony compound, a germanium compound, and a cobalt compound ] satisfied with coincidence of following type (a) - (c) as a polycondensation catalyst, and to do for amount use.

$30 \leq S \leq 40010$   $\leq G \leq 1005$   $\leq C \leq 40200$   $\leq S+2$   $G+C \leq 400$  (however, S, G, and C express the content (ppm) to the polyester of an antimony atom, a germanium atom, and a cobalt atom, respectively.)

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a fire-resistant polyester resin constituent and its manufacturing method. It is related with the approach of manufacturing the fire-resistant polyester resin constituent and this which combine advanced fire retardancy, a good hue, and hydrolysis-proof nature in more detail with sufficient productivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] the former and polyester -- polyethylene terephthalate was excellent especially -- chemical and a physical property are used and fiber, the film, the bottle, etc. are variously used for mold goods widely. However, the fire-resistant field of polyethylene terephthalate is inadequate, and efforts have been variously paid for amelioration of this point. For example, a flame retarder is added at the time of polymer manufacture, mold goods are processed further and copolymerization or the approach of blending, the method of scouring a flame retarder at the time of shaping, the method of adhering or infiltrating a flame retarder to the front face or the interior of mold goods, etc. are proposed.

[0003] The approach of giving fire retardancy by processing among the above-mentioned approaches has the fault to which it drops out and the engine performance falls. Moreover, by the approach of scouring a flame retarder, the stain broth of a flame retarder happens in the production process of fiber, and it becomes the cause which causes a trouble. The approach of carrying out copolymerization of the flame retarder to it at the time of polymer manufacture can conquer a fault which was mentioned above, and is the highest. [ of industrial value ] Although many approaches being proposed until now, for example, copolymerizing phosphoric ester in polyester as phosphorus compounds as an approach of copolymerizing this flame retarder at JP,49-22958,B is indicated, if phosphorus compounds are blended to the amount to which the target fire retardancy is made to give, gelation of polyester will arise by three-dimension-ization. Moreover, although phosphonic acid or phosphonate is used for JP,36-21050,B and JP,38-9447,B as phosphorus compounds by the approach of a publication, there is much scattering of phosphorus compounds at the time of polymer manufacture, and the amount of Lynn made into the purpose cannot be blended.

[0004] JP,53-13479,B and the approach of copolymerizing carboxy phosphinic acid by the approach given in JP,55-41610,B are indicated as an approach of solving such a trouble.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



However, the badness of the hue by the fall of the rate of polymerization by phosphorus compounds and reduction of an antimony catalyst according to aggravation of process permeability and the yellow taste of the monomer itself as finishing [ black ] was a problem.

[0005] So, in JP,6-16796,A, the rate of polymerization and the method of improving the hue of a polymer are indicated by combining a specific polycondensation catalyst. However, by this approach, although a rate of polymerization can improve, by using a titanium catalyst, the thermal stability of a polymer gets worse and yellow coloring of a polymer increases especially after shaping. Consequently, although the hue of a polymer has improved to some extent, there was a problem that it could not be used in the application which it does not come to raise the white degree itself and needs advanced white degree. Furthermore, since the Lynn atom was built into the polymer principal chain, there was a problem that the hydrolysis-proof nature of polyester was bad.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention aims at offering the resin constituent for canceling the trouble of the above-mentioned conventional technique, and combining advanced fire retardancy, a very good hue, and \*\*\*\*\*-proof, and manufacturing fire-resistant polyester mold goods, and the method of manufacturing this resin constituent with sufficient productivity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention at last, as a result of performing various examination, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention is a fire-resistant polyester resin constituent characterized by b value which made (1) ethylene terephthalate the main configuration unit, is the resin constituent which consists phosphorus compounds of polyester containing copolymerization, the blended polyester, or this, and satisfied the following (formula 1), and was measured with the hunter mold coloring matter plan being 10.00 or less.

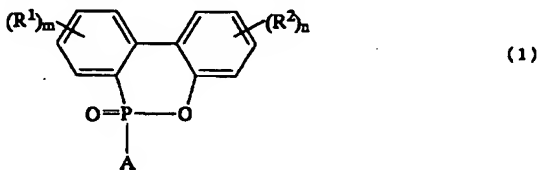
% B.B.<0.5 (formula 1) (however, %B.B. shows the degree to which the ester bond when being immersed in a sealing-among [ of 130 degrees C ] pure water system for 6 hours goes out, and when intrinsic viscosity before immersion is set to [eta] i and the immersion back is set to [eta] f, it is called for by the following formula 2.) In addition, intrinsic viscosity used the value measured at 30 degrees C among the mixed solvent (weight ratios 3/2) of a phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane.

% B.B.=  $0.244 \times [ [\eta] f - 1.471 - [\eta] i - 1.471 ]$  (formula 2) (2), while containing 500-15000 ppm of said phosphorus compounds to polyester as a Lynn atom The fire-resistant polyester resin constituent given in (2) which contains 0.0001 - 1 % of the weight of organic fluorescent brighteners, and is further characterized by the thing which are [ an antimony compound, a germanium compound, and a cobalt compound ] satisfied with coincidence of following type (a)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- (c), and to do for amount content as a polycondensation catalyst.

$30 \leq S \leq 400$ ,  $10 \leq G \leq 1005$ ,  $C \leq 40200$ ,  $S + 2G + C \leq 400$  (however, S, G, and C express the content (ppm) to the polyester of an antimony atom, a germanium atom, and a cobalt atom, respectively.) (3) -- said phosphorus compounds -- general formula (1): [Formula 2]



(R1 and R2 show an organic radical or a halogen atom among a formula, and m and n show the integer of 0-4.) when m is the integer of 2-4, R1 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. when n is the integer of 2-4, R2 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. Moreover, A shows the same as that of R1 and R2, or the organic radical containing a different hydrogen atom. Fire-resistant polyester resin constituent given in (1) - (2) characterized by what is expressed.

(4) The fire-resistant polyester resin constituent given in claim (1) - (3) the given content of said phosphorus compounds is 3000-10000 ppm as a Lynn atom to polyester.

(5) The fire-resistant polyester resin constituent given in (1) - (4) the given content of said phosphorus compounds is 3000-5000 ppm as a Lynn atom to polyester.

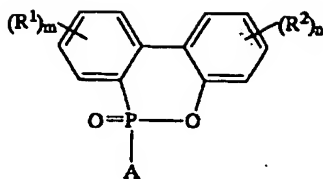
(6) The manufacture approach of the fire-resistant polyester resin constituent given in (1) - (5) characterized by the thing which are [ an antimony compound, a germanium compound, and a cobalt compound ] satisfied with coincidence of following type (a) - (c) as a polycondensation catalyst, and to do for amount use.

$30 \leq S \leq 400$ ,  $10 \leq G \leq 1005$ ,  $C \leq 40200$ ,  $S + 2G + C \leq 400$  (however, S, G, and C express the content (ppm) to the polyester of an antimony atom, a germanium atom, and a cobalt atom, respectively.) [0008] thus, manufacture of the fire-resistant polyester containing phosphorus compounds -- hitting -- specific phosphorus compounds and a specific polycondensation catalyst -- specific \*\*\*\*\* -- the fire-resistant polyester resin constituent which combines advanced fire retardancy, a good color tone, and hydrolysis-proof nature can be obtained by things.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. As an example preferably used although it will not be limited if it is the compound which generally contains Lynn as a fire-resistant component as used in the field of this invention, it is a general formula (1). : [Formula 3]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



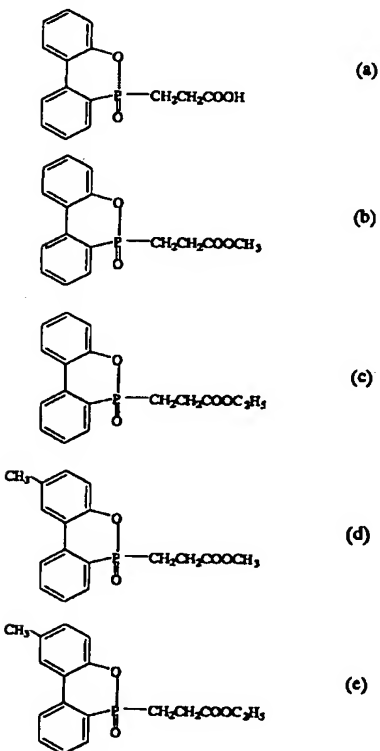
(1)

(R1 and R2 show an organic radical or a halogen atom among a formula, and m and n show the integer of 0-4.) when m is the integer of 2-4, R1 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. when n is the integer of 2-4, R2 existing [ two or more ] is the same respectively -- or you may differ. Moreover, A shows the same as that of R1 and R2, or the organic radical containing a different hydrogen atom. The phosphorus compounds expressed are mentioned.

[0010] As this organic radical (A), although various kinds of things can be illustrated, what has an organic radical containing ester plasticity functional groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, and a carboxylate radical, also in an organic radical is used as a polyester copolymerization component, and is desirable. As an organic phosphorus system compound expressed with this general formula (1), what is expressed with following chemical formula (a) - (z) and - (alpha) (delta) can be illustrated as an example used preferably.

[0011]

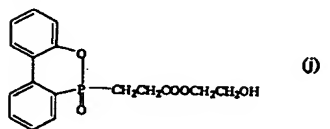
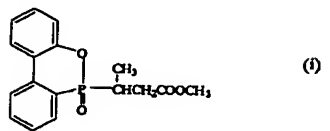
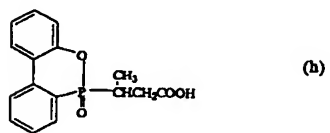
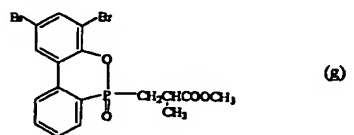
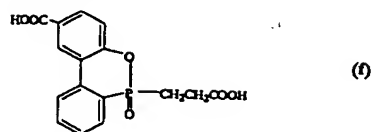
[Formula 4]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

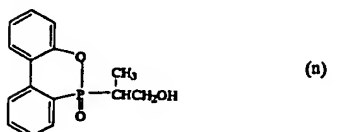
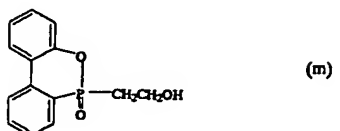
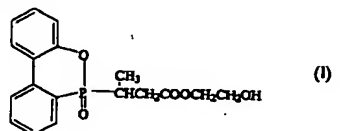
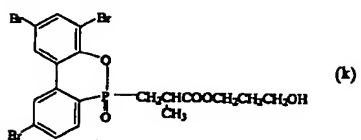
[0012]

[Formula 5]



[0013]

[Formula 6]

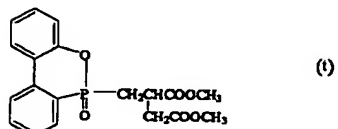
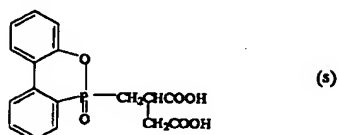
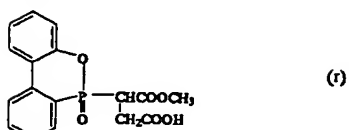
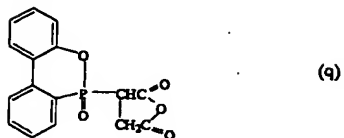
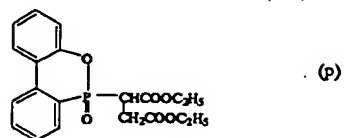


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



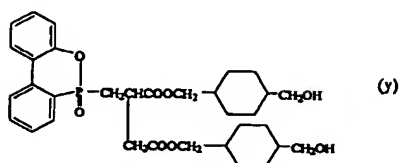
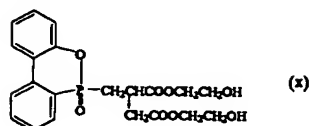
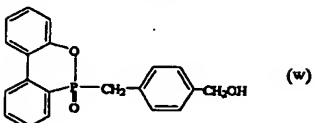
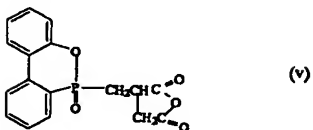
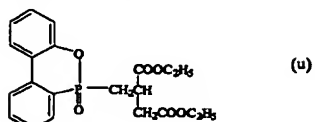
[0014]

[Formula 7]



[0015]

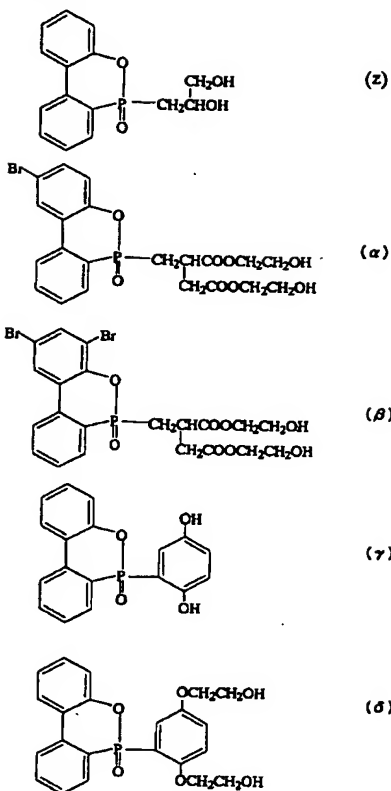
[Formula 8]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0016]

[Formula 9]



[0017] Although the derivatives, such as alkylene glycol ester, such as alkyl ester, such as the methyl ester of these compounds, ethyl ester, propyl ester, butyl ester, propionyl glycol ester, and ester with butanediol, cycloalkyl ester, aryl ester, or ethylene glycol ester, or these cyclic anhydrides, are mentioned, it is not limited to this. Furthermore, it is also possible for it to be with such mixture.

[0018] In this invention, the phosphorus compounds shown by said general formula (1) are very thermally stable as compared with the case where the phosphorus compounds usually used are used, probably because the phosphorus atom is \*\*\*\*\*. Therefore, especially the color tone has the physical properties which were superior to conventional flame resistance polyester well. Therefore, this polyester can manufacture the fire-resistant mold goods which have the outstanding property. However, as compared with other phosphorus compounds, since especially reducing power is strong, deactivation of the polymerization catalyst is easy to be carried out, and said phosphorus compounds tended to cause the problem in a production process. When using the phosphorus compounds shown by said general formula (1), the effectiveness of this invention appears most notably.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0019] In addition, since the above-mentioned phosphorus compounds may act as an end halt agent when the number of the ester plasticity functional groups of the phosphorus compounds shown by said general formula (1) used on the occasion of operation of this invention is one, it is desirable to use together a well-known polyfunctional compound, for example, pentaerythritol, 3 functionality carboxylic acid, etc.

[0020] In case said phosphorus compounds manufacture the fire-resistant polyester of this invention, it is desirable to dissolve or distribute dihydric alcohol, such as monohydric alcohol, such as a methanol and ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, and a butylene glycol, and to add to the system of reaction.

[0021] Moreover, these phosphorus compounds are added so that the amount of Lynn elements in a polymer may be set to 500-15000 ppm. It is 3000-10000 ppm preferably. Since it not only spoils the physical property which does not discover sufficient fire-resistant engine performance, and polyester original has in many [ conversely ], but the operation nature at the time of manufacturing a polyester resin constituent falls when there are few amounts of phosphorus compounds than this range, it is not desirable. However, probably because the phosphorus compounds shown especially by the general formula (1) have the ring structure, its flameproofing capacity is high, it is the Lynn content which is 3000-5000 ppm, and sufficient fire retardancy is demonstrated.

[0022] It is compoundable by the approach of the arbitration adopted in case it is not necessary to adopt special polymerization conditions as an approach of obtaining this polyester, the polycondensation of dicarboxylic acid and/or the resultant of the ester plasticity derivative and glycol is carried out and it is made polyester. Moreover, although said phosphorus compounds are added at the time of manufacture of polyester, the addition stage can be added in the phase of the arbitration from the early stages of an esterification process to an initial condensation anaphase. It is desirable to add in early stages of initial condensation from the anaphase of the problem of control of side reaction and the corrosion of a reaction machine stool etc. to an esterification process.

[0023] In this invention, in case the polyester which added the above-mentioned phosphorus compounds is manufactured, it has the greatest description at the point which uses together an antimony compound, a cobalt compound, and a germanium compound at a specific rate as a polycondensation catalyst. That is, it is important to use at a rate of satisfying a (following a) - (d) type.

$30 \leq S \leq 400$  (a)  $10 \leq G \leq 100$  (b)  $5 \leq C \leq 40$  (c)  $200 \leq S+2G+C \leq 400$  (d) (however, S, G, and C express the content (ppm) to the polyester of an antimony atom, a germanium atom, and a cobalt atom, respectively.) [0024] Since L value of the polymer obtained falls in a polycondensation reaction's becoming slow when the addition of an antimony compound is said under range, and crossing the above-mentioned range on the other hand, it is not desirable.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Furthermore, if phosphorus compounds are generally added so much, since the reduction object turns into a foreign matter since it is returned by phosphorus compounds, and shaping operation nature not only gets very bad, but the grace of a product gets worse, an antimony compound is not desirable. Improvement in productivity is mentioned as one of the big effectiveness of this invention which reduces the amount of catalyst antimony.

[0025] Moreover, it increases [ when the addition of a germanium compound is under the above-mentioned range, a polycondensation reaction rate becomes slow, and a manufacturing cost not only becomes high, but / since germanium is very expensive when exceeding the above on the other hand, / b value of a resin constituent ] and is not desirable.

[0026] Since it is in the inclination for L value to also fall while b value becomes low too much, in b value's becoming high and exceeding conversely about the color tone of the polymer obtained when the addition of a cobalt compound is said under range, it is not desirable.

[0027] Furthermore, since the color tone of the polymer obtained and stability get worse in G, S, and C not satisfying the aforementioned (d) formula, but a polycondensation reaction rate's becoming inadequate when  $S+2G+C$  is under the above-mentioned range, and crossing the above-mentioned range on the other hand, it is not desirable.

[0028] What is necessary is not to be limited but just to carry out also with the addition stage of the above-mentioned polycondensation catalyst, in this invention, according to a well-known approach conventionally, especially if it is before polycondensation reaction initiation. For example, an ester interchange method, a direct polymerization method, a continuation polymerization method, etc. are mentioned.

[0029] In addition, it is also possible to carry out concomitant use addition of pigments, such as a titanium dioxide which are \*\*\*\*\* agents, such as basic salts, such as the additive currently generally used, for example, the tetraethylammonium hydroxide which is an ether linkage inhibitor, an organic amine, organic carboxylic amide and sodium acetate, and an acetic-acid lithium, other fire-resistant assistants, and carbon black, a plasticizer, a stabilizer, \*\*\*\*\*, the ready coloring material, etc. by the manufacture approach of the fire-resistant polyester concerning this invention.

[0030] In this invention, an organic system fluorescent brightener can be used in order to raise the color tone of a polymer. A benzo oxazole system compound is desirable and, specifically, especially HostaluxKS(Clariant, LTD. make) \*\* is desirable. An addition is 0.0001 - 1 % of the weight, and if it is less than 0.0001 % of the weight, since sufficient improvement effect will not be seen, it is not desirable. Moreover, since effectiveness does not improve even if it adds 1% of the weight or more, 1% of the weight or more of addition is unnecessary. It is 0.0001 - 0.05 % of the weight still more preferably. In addition, said organic fluorescent brightener may contain the blueness color aiming at an improvement of a hue.

[0031] In this invention, more than 70mol% of a repetitive configuration unit is ethylene

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



terephthalate, and the polyester whose main configuration unit is ethylene terephthalate is a terephthalic acid or dimethyl terephthalate; ethylene glycol; or ethyleneoxide as a raw material component. Although the phosphorus compounds shown by said general formula-ization 1 are used as a copolymerization component in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. In addition, isophthalic acid, 1, 5-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, 4, and 4'-diphenyl dicarboxylic acid, The screw (4-carboxyphenyl) ether, a screw (4-carboxyphenyl) sulfone, 1, 2-screw (4-carboxy phenoxy) ethane, 2, and 5- a jib -- a ROM terephthalic acid -- It is also possible for it to be with aliphatic series, such as aromatic series dicarboxylic acid, such as a tetra-bromine terephthalic acid, and those derivatives, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, and a hexahydro terephthalic acid, alicycle group dicarboxylic acid and those derivatives, or such mixture. It is also possible for it to be on the other hand with hydroxy acid, such as glycols, such as a trimethylene glycol, tetramethylene glycol, neopentyl glycol, 1, 4-cyclo HEKIN diol, 1, 4-cyclo HEKIN dimethanol, a diethylene glycol, and a polyethylene glycol, para hydroxybenzoic acid, a p-hydroxy ethoxy benzoic acid, and oxy-pivalate, and the derivative of those, or such mixture.

[0032] In addition, this invention fire retardancy polyester resin constituent requires that hydrolysis-proof nature should be the range shown by said formula 1. If hydrolysis-proof nature is larger than the range of a formula 1, the effect of the water at the time of mold-goods manufacture and use is large, and since the manufacture conditions of a product, a use application, etc. are restricted, it is not desirable.

[0033] It is also free to aim at much more improvement in the fire-resistant engine performance combining a still better known flame retarder. With the combination said here, a flame retarder is added for example, at the time of polymer manufacture, post processing of the polyester mold goods is carried out further, and copolymerization or the approach of blending, the method of scouring a flame retarder at the time of shaping, the method of adhering or infiltrating a flame retarder to a front face or the interior, etc. are included. As a flame retarder of a blend mold, for example, a tetrabromo bisphenol (TBA), Deca BUROMO diphenyloxide (DBDPO), a hexa BUROMO cyclo dodecane (HBCD), OKUTABUROMO diphenyloxide, Bisto RIBUROMO phenoxy ethane (BTBPE), Tribromophenol (TBP), an ethylene bis-tetrabromo phthalimide, TBA polycarbonate oligomer, bromination polystyrene, a TBA epoxy oligomer polymer, Halogen system flame retarders, such as chlorine compounds, such as bromine compounds, such as deca BUROMO bibenzyl, poly dibromo phenyl oxide, and hexabromobenzene, chlorinated paraffin, and par chloro cyclo pentadecane, are mentioned. Or organic system flame retarders, such as silicone system flame retarders, such as the Lynn system flame retarders, such as a phosphoric ester system, a halogen-containing phosphoric ester system, a polyphosphate, and red phosphorus, and silicone polymer powder, a triazine compound, a melanin SHIANU rate, and a guanidine compound, are mentioned. Furthermore, inorganic system flame retarders,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

such as an antimony trioxide, an aluminum hydroxide, nitrogen-ized guanidine, antimony pentoxide, a magnesium hydroxide, way acid zinc, a zirconium compound, a calcium aluminate, phosphoric-acid Amon, ammonium carbonate, a molybdenum compound, and stannic acid zinc, are mentioned. The above-mentioned flame retarder is not limited to the thing of a publication, but contains the derivative and an analog. Moreover, even if these flame retarders are single and it uses them, and it uses it by plurality, they are not cared about.

[0034]

[Effect of the Invention] In order to satisfy advanced fire retardancy and an advanced mechanical property to coincidence conventionally, the approach of copolymerizing the ester plasticity phosphorus compounds of two organic functions in polyethylene terephthalate is proposed. however, the antimony polycondensation catalyst usually used in case the phosphorus compounds used here return catalyst antimony, and the polycondensation of the polyethylene terephthalate is carried out, in order to make it black-ize, deactivation, -- if, and polycondensation reaction time tends to become long and it is going to obtain sufficiently high-polymer polyester, the color tone of a polymer will get worse -- \*\* (L value by the hunter color difference meter becomes low) -- there was a said problem.

[0035] On the other hand, in the manufacturing method of this invention, by using the compound of germanium, antimony, and cobalt at a specific rate, a polycondensation reaction rate is improved and the color tone of the polymer from which operation and the interval that polycondensation reaction time can be shortened are obtained, and production operation nature improve remarkably. Moreover, sufficient fire retardancy is acquired with the small Lynn content by using specific phosphorus compounds, maintaining polymer physical properties.

[0036] Therefore, it excels in mechanical properties, such as for example, hydrolysis-proof nature, and a physical characteristic, and the polyester resin constituent which has fire retardancy good [ a hue ] and advanced can be easily obtained from the fire-resistant polyester by this invention, and the industrial value is size very much.

[0037]

[Example] Although an example is used for below and this invention is more concretely explained to it, this invention is not limited to these. In addition, it means percentage by weight among an example that there is that it is with the section with % about the weight section. The following approach estimated various properties.

[0038] (1) Intrinsic viscosity [IV]

It measured at 30 degrees C among the phenol / 1,1,2,2-tetrachloroethane mixed solvent (weight ratio 3:2), and asked with the conventional method from the relative viscosity.

[0039] (2) Color tone (L value, b value)

L value and b value showing the color tone of a polymer are a value measured using the hunter mold color difference meter, improving, so that L value is large is shown, and it is shown that

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the yellow taste is so strong that b value is large. That is, it is shown that a color tone is so good that L value is large and b value is small.

[0040] (3) the fluorescence X-rays originating in the Lynn atom of the Lynn content profit \*\*\*\* polymer were measured, and it computed from the luminescence reinforcement.

[0041] (4) According to the conventional method, measurement evaluation of the fire-resistant limiting oxygen index (LOI value) was carried out.

[0042] (5) It fabricated to hydrolysis-proof nature extension yarn, processed for 60 minutes under a sealing-among 130-degree pure water system, and pressurization, and computed according to said formula 2 from change of the intrinsic viscosity before and behind processing. In addition, a sample is performed by the multifilament of the 50-denier 24 filaments which extended low orientation the non-extended yarn which carried out melt spinning with the conventional method by the draw magnification of maximum draw magnification x0.7, set, and were obtained. It asks for intrinsic viscosity from (1).

[0043] (Example 1) They are the terephthalic-acid 1242 section and the phosphorus-compounds (x)117 section to the autoclave made from stainless steel equipped with the agitator, the distilling column, and the pressure regulator (as 50% of an ethylene glycol solution). The ethylene glycol of the 850 sections was taught, and the esterification reaction was performed for 2 hours, removing serially the water which adds the 24.1 sections (as the ethylene glycol solution of 14 g/L), the diacid-ized germanium 15 section (as the ethylene glycol solution of 8 g/L), the triethylamine 5.2 section, and the titanium-dioxide 22 section (as 23.5% of an ethylene glycol solution), and generates an antimony trioxide to esterification with the gage pressure of 2.5kg/cm<sup>2</sup> 230 degrees further. Then, the cobaltous acetate 4 hydrate 9.6 section was added (as an ethylene glycol solution of 20g / L), and the temperature up of the temperature of a system was carried out to 275 degrees in 1 hour, and the system pressure was reduced gradually in the meantime, it was referred to as 0.1mmHg(s), and the polycondensation reaction was performed under these conditions for 1 hour. The intrinsic viscosity of the obtained polymer was 3500 ppm in Lynn content in 0.65. With the conventional method, the stockinet sample of spinning, and the 50-denier 24 filaments extended and obtained was created for this polymer. The product made from spinning operation was good. %B.B. and the hue which are a scale showing fire retardancy and hydrolysis-proof nature were measured. A result is shown in Table 1.

[0044] (Example 2) In the example 1, the same actuation as an example 1 was performed except having changed the catalyst addition, as shown in Table 1, and having added, after esterifying the fluorescent brightener (HostaluxKS: Clariant, LTD. make) 16.5 section (as a 2-% of the weight ethylene glycol solution). A result is shown in Table 1. In addition, the product made from spinning operation was good.

[0045] (Example 3) In the example 1, it changed so that the Lynn content might be set to 6000 ppm as a Lynn atom, and the same actuation as an example 1 was performed except having

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

added, after esterifying the fluorescent brightener (HostaluxKS: Clariant, LTD. make) 16.5 section (as a 2-% of the weight ethylene glycol solution). A result is shown in Table 1. In addition, the product made from spinning operation was good.

[0046] (Example 4) In the example 1, the class of Lynn, the Lynn content, and the amount of catalysts were changed as shown in Table 1, and the same actuation as an example 1 was performed except having added, after esterifying the fluorescent brightener (HostaluxKS: Clariant, LTD. make) 16.5 section (as a 2-% of the weight ethylene glycol solution). A result is shown in Table 1. In addition, the product made from spinning operation was good.

[0047] (Examples 1-2 of a comparison) In the example 1, the class of phosphorus compounds, the Lynn content, the catalyst addition, and the fluorescent brightener addition were changed as shown in Table 1, and the polymerization of the polymer was carried out. The result is shown in Table 1. Although it is a germanium homopolymerization catalyst and L value rises notably in the example 1 of a comparison, b value is unusually high and it cannot use for a high application. In addition, the product made from spinning operation was good. Moreover, since a phosphoric ester part was introduced into a polymer principal chain in the example 2 of a comparison, hydrolysis-proof nature was poor.

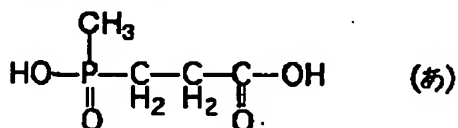
[0048]

[Table 1]

	リン化合物		重合触媒添加量(ppm)				蛍光増白剤	ポリマー特性			難燃性	耐加水分解性
	種類	添加量(ppm)	G	S	C	S+2G+C	添加量(ppm)	IV(dl/g)	L	b	LOI	%BB
実施例1	(x)	3500	75	188	30	368	-	0.65	71.1	3.59	27	0.3
実施例2	(x)	3500	75	150	15	355	220	0.64	73.9	-0.75	27	0.33
実施例3	(x)	6000	75	188	30	365	220	0.61	70.8	0.5	28	0.35
実施例4	(γ)	6000	75	150	-	300	220	0.63	73.3	-0.52	28	0.43
比較例1	(x)	3500	150	-	-	300	-	0.61	82.9	10.01	27	0.35
比較例2	(α)	6000	-	380	-	380	-	0.61	66.3	8.3	28	0.82

[0049]

[Formula 10]



It is admitted that the fire-resistant polyester resin constituent which combined advanced fire retardancy and a very good hue, and was excellent in hydrolysis-proof nature from the result of Table 1 with this invention can be manufactured with sufficient productivity.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**